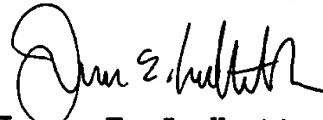


It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James E. Ledbetter
Registration No. 28,732

Date: July 11, 2001

JEL/spp

Attorney Docket No. L7016.01121PCT

STEVENS DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.
1615 L STREET, NW, Suite 850
P.O. Box 34387
WASHINGTON, DC 20043-4387
Telephone: (202) 785-0100
Facsimile: (202) 408-5200



11 11 11 11

09/889170

PCT/JP00/08470

J068470 30.01.01

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 16 MAR 2001

VPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月 1日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第341751号

出 願 人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

KV

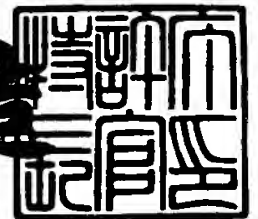
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3011900

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205010050

【提出日】 平成11年12月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中西 真二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 岩本 和也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 村井 祐之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 加藤 清美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 稲葉 幸重

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 渡邊 庄一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 越名 秀

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【プルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

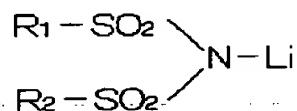
【発明の名称】 リチウム電池用非水電解液ならびにそれを用いたリチウム電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒と、

LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 からなる含フッ素無機アニオンリチウム塩の群から選ばれる少なくとも一種と（化1）に示されるリチウムのイミド塩の中から選ばれる少なくとも一種を含む電解質塩とを具備し、前記リチウムのイミド塩の濃度が 0.003mol/l 以上 0.05mol/l 未満であるリチウム電池用非水電解液。

【化1】



R_1 及び R_2 はそれぞれ独立しており、 $\text{C}_n\text{X}_{2n+1}$ または C_nX_{2n} であり、 n は1から8までの数で、 X は水素原子またはハロゲン原子である。

【請求項2】 含フッ素無機アニオンリチウム塩が LiPF_6 で、リチウムのイミド塩が $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である請求項1記載のリチウム電池用電解液。

【請求項3】 溶媒が、少なくとも環状エステルまたは鎖状エステルのいずれかからなる請求項1記載のリチウム電池用電解液。

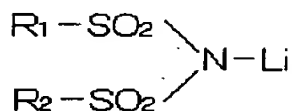
【請求項4】 電解質塩の濃度が 0.5mol/l 以上 2mol/l 以下であり、溶媒が少なくともエチレンカーボネートを含む請求項1記載のリチウム電池用電解液。

【請求項5】 正極と、負極と、セパレータと、

LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 からなる含フッ素無機アニオンリチウム塩の群から選ばれる少なくとも一種と（化1）に示されるリチウムのイミド塩の中から選ばれる少なくとも一種を含む電解質塩と非水溶媒とを具備した非水電解液とからなり、

前記リチウムのイミド塩の濃度が 0.003 mol/l 以上 0.05 mol/l 未満であるリチウム電池。

【化 2】



R_1 及び R_2 はそれぞれ独立しており、 $\text{C}_n\text{X}_{2n+1}$ または C_nX_{2n} であり、 n は 1 から 8 までの数で、 X は水素原子またはハロゲン原子である。

【請求項 6】 含フッ素無機アニオンリチウム塩が LiPF_6 で、リチウムのイミド塩が $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である請求項 5 記載のリチウム電池。

【請求項 7】 溶媒が、少なくとも環状エステルまたは鎖状エステルのいずれかからなる請求項 5 記載のリチウム電池。

【請求項 8】 電解質塩の濃度が 0.5 mol/l 以上 2 mol/l 以下であり、溶媒が少なくともエチレンカーボネートを含む請求項 5 記載のリチウム電池。

【請求項 9】 正極がリチウム含有複合酸化物を主材料とし、負極が炭素材料を主材料とする請求項 8 記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム電池用電解液ならびにそれを用いたリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオンを輸送媒体とするリチウム電池は、各種電気・電子機器の広範な分野で使用されている。特にリチウム二次電池は、高エネルギー密度を有しているため小型軽量化が可能な充放電電池であるため、現在盛んに研究開発が行われている。

【0003】

リチウム電池は、正極、負極、非水電解液及び正極と負極を隔たせるセパレーター（隔膜）から構成されており、非水電解液は LiPF_6 等のアルカリ金属塩からなる電解質塩をエチレンカーボネートやジメチルカーボネート等の非水溶媒に溶解してなる非水電解液が用いられており、セパレーターは、前記非水電解液に不溶なものであり、例えば、ポリエチレンあるいはポリプロピレン樹脂製の多孔膜が用いられている。

【0004】

近年リチウム二次電池は、高電圧・高エネルギー密度・高信頼性が強く求められている。そのため正極には高電位を示すコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）等の遷移金属酸化物を使用し、負極にはグラファイトなどの炭素材料が良く用いられている。

これらリチウム二次電池は携帯電話やノートパソコンに使用されているが、携帯電話やノートパソコンが車中に置き忘れた場合、夏場では車内は 80°C から 90°C に達することもあり、 80°C や 90°C の高温下で放置されても使用可能な電池が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記リチウム二次電池に用いられる正極活物質は、高電圧・高エネルギー密度を示すために、溶媒や溶質の酸化分解が起こりやすい。また負極でもその活物質中に含まれるリチウムイオンと電解液とが反応し、還元分解を起こす。これらの分解はガス発生を伴い、その結果電池内部の圧力が上昇し、安全装置が作動し電流遮断したり、電池特性の低下がおこる。これらの分解は電池の作動温度が上昇すればさらに促進される。

【0006】

上記問題を解決する方法として、特開平5-62690号公報、特開平5-326016号公報、特開平8-64237号公報、特開平8-335465号公報、特開平10-189045号公報では、非水溶媒に溶解する電解質塩として LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などのリチウムイミド塩の混合電解質塩をが

提案されている。これらの混合電解質塩は、本願発明者が鋭意検討した結果リチウムイミド塩を用いた場合に発生する正極の集電体であるアルミニウム電極の腐食を抑制し、かつ充電保存時のガス抑制効果があることが確認された。しかし $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などのリチウムイミド塩は、 LiPF_6 と比べて酸化耐圧が低い。室温下で白金電極を作用極、リチウム金属を参照極と対極に用いた場合のサイクリックボルタンメトリーを行うと、 LiPF_6 を溶質として用いた場合は 4.2 V (Li 基準) 付近でも電解液の分解に起因する酸化電流が観測されないのに対し、リチウムイミド塩を溶質として用いた場合は 4.2 V (Li 基準) 付近で電解液の分解に起因する酸化電流が大きく流れ始め、温度が上昇するにつれてより低い電位で酸化電流が流れはじめる。この酸化電流は、電解液の分解に起因する。このためリチウムイミド塩を電解質として用いた電池を 4.2 V の満充電状態にして高温下で保存するとリチウムイミド塩の酸化分解がおこりやすくなる。

【0007】

特開平 8-335465 号公報及び特開平 10-189045 公報では、4.2 V で 60℃ の保存では、リチウムイミド塩の混合量は 10 mol % 以上が好ましいと記載されている。また、リチウムイミド塩の濃度は 0.1 mol / l 以上のものが用いられている。本発明者が鋭意検討した結果、60℃ の充電保存では電池電圧 4.2 V の高電圧下でもリチウムイミド塩の分解はさほど影響を受けないことが確認された。しかし、80℃ から 90℃ で保存するとリチウムイミド塩の分解が大きくなり、その結果保存後の特性の劣化を引き起こすことがわかった。

【0008】

また、特開平 8-64237 号公報では、4.1 V で 60℃ 保存においては $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の混合量は 0.05 mol / l 以上が好ましいと記載されている。この混合量で電池電圧 4.2 V の状態で保存すると先程述べた様にリチウムイミド塩の分解が起こり始め自己放電が起こりその結果保存後の特性も悪くなる。さらに、充電保存温度が 60℃ よりも 80℃ から 90℃ の保存温度にした場合には、先述したリチウムイミド塩の酸化分解はより起こりやすくなり保存後

の特性も低下する

本発明は以上のような従来の技術の問題点を解消するために提案されたものであり、高温保存時等におけるガス発生を抑制し安全性及び信頼性を高め、かつ優れた高率放電や低温放電特性を得るためのリチウム電池用電解液ならびにそれを用いたリチウム電池を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決すべく、本発明の非水電解液は、電解質塩に、第1の電解質塩として含フッ素無機アニオンリチウム塩、第2の電解質塩として少量のリチウムイミド塩を含む混合電解質塩を用いた場合に、リチウムイミド塩の電解液中の含有量を 0.003 mol/l 以上 0.05 mol/l とするものである。また、本発明は上記非水電解液を、少なくとも2つの電極と、電解液及び2つの電極間に介在するセパレータを備えたリチウム電池の非水電解液として用いるものである。

【0010】

リチウムイミド塩を加えてガス発生が抑制されるのは以下の原理による。本来 PF_6^- 等の含フッ素無機アニオンは熱的に安定であるが、 LiPF_6 においては LiF が非常に安定な物質であるために LiF と PF_5 に容易に分解し、その PF_5 と電池系内に存在する H_2O とが反応し最終的には LiPF_6 1 mol に対しフッ酸 5 mol とリン酸 1 mol を生成し電解液中の酸分が増加してしまう。酸分の増加は溶媒の正極上での酸化分解を助長する。また、エステルを溶媒として使用している場合は、酸分の増加によりエステル交換反応が促進されその反応の中間体が正極上で容易に酸化分解される。これらの酸化分解反応は二酸化炭素などのガス発生を伴い、電池電圧の低下及び保存後の電池特性の低下を招く。これに対し、リチウムイミド塩を添加すると酸分の増加を押さえるために溶媒の正極上での酸化分解が起こりにくくなる。またエステルを溶媒として使用する場合は、エステル交換反応が抑制されその結果エステル交換反応での中間体は生成せずその中間体の酸化分解は起こらない。

【0011】

しかし、リチウムイミド塩を多く混合すると、液中に残存もしくは正極上に吸着したイミド塩の高温下充電状態での酸化分解が無視できなくなる。この酸化分解反応はガス発生をほとんど伴わないが、保存特性は悪くなる。本発明者が鋭意検討を行ったところ、リチウムイミド塩の混合が 0.05 mol/l 未満であれば、リチウムイミド塩に起因する保存特性の悪化が見られないことがわかった。さらに、リチウムイミド塩の混合の効果が現れるのが 0.003 mol/l 以上であることもわかった。

【0012】

以上のような混合電解質塩を用いることで高温保存時等におけるガス発生が少なく、良好な放電特性、保存特性、サイクル特性を示すリチウム電池を提供することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】

本発明の非水電解液電池用電解液は、有機溶媒と、その有機溶媒に溶解する電解質塩とから構成されており、電解質塩が含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウムイミド塩からなる混合電解質塩である。

【0015】

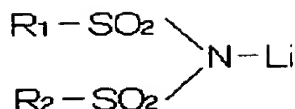
本発明に用いる電解質塩の第1成分である含フッ素無機アニオンリチウム塩は例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 の中から一種または複数選ばれるものである。

【0016】

第2成分であるリチウムイミド塩は、例えば(化3)に示す中から一種または複数選ばれるものである。

【0017】

【化3】



R₁及びR₂はそれぞれ独立しており、C_nX_{2n+1}またはC_nX_{2n}であり、nは1から8までの数で、Xは水素原子またはハロゲン原子である。

【0018】

(R₁及びR₂はそれぞれ独立しており、C_nX_{2n+1}またはC_nX_{2n}であり、nは1から8までの数で、Xは水素原子またはハロゲン原子である。)

上記化合物の例としては、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)等が挙げられる。

【0019】

リチウムイミド塩の量は0.003mol/l以上0.05mol/l未満であることが望ましい。これよりリチウムイミド塩が少ないと正極活物質上の界面を制御できず、含フッ素無機アニオンリチウム塩の分解物による溶媒の酸化分解を抑制できず、ガス発生が起こり、保存特性が改善されなくなる。またこれよりリチウムイミド塩が多くなると、逆にリチウムイミド塩自体の分解が発生し保存特性は悪くなる。

【0020】

また、含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウムイミド塩全体の量は、併せて0.5mol/l以上2mol/l以下が望ましい。0.5mol/lより少ないと電解液のリチウムのイオン伝導度が小さくなり、高率放電を行なった場合に電解液内のリチウムイオンの移動が遅くなり分極が大きく十分に放電できなくなる。また低温下ではさらにイオン伝導度が小さくなるために効率放電の場合と同様に放電特性が悪くなる。また2mol/lより多いと電解液全体の粘度が大きくなる。その結果電解液内のリチウムのイオン伝導度が小さくなり0.5mol/lより少ない場合と同様に高率放電特性や低温放電特性が悪くなる。

【0021】

なお、本発明は、含フッ素無機アニオンリチウム塩として LiPF_6 、リチウムイミド塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた場合に特に良い効果が得られる。 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は電解液中の酸分の増加を良く抑えるため、ガス抑制の効果が大きい。また、両電解質塩ともそれぞれ含フッ素無機アニオンリチウム塩、リチウムイミド塩の中では高いリチウムイオン伝導度を有するため、優れた電池特性を有しつつ、保存時のガス発生を抑制し、保存後の特性の電解液を提供する事ができる。

【0022】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類又はその誘導体、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類又はその誘導体、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン等のアミド類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のエステル類、リン酸類またはリン酸エステル類、ジメチルスルホキシド、スルホランまたはその誘導体、ジオキソランまたはその誘導体、等を一種又は二種以上混合したものや、これらに低温放電特性や高率放電特性を改良する目的、電解液を難燃性又は不燃性にする目的、高温での保存特性を向上する目的、サイクル特性を向上する目的、その他電池の安全性や信頼性を向上する目的等で他の化合物を添加したものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

本発明のリチウム電池では、例えばリチウム二次電池であれば、正極及び負極と、その間に介在するセパレータと電解液を有する。

【0024】

電解液は上記のリチウム電池用電解液である。

【0025】

セパレーターは、特に限定されないが、ポリエチレンやポリプロピレン製の多孔膜が用いられる。また、本発明は、いわゆるゲル電解質と呼ばれる含電解液性の高分子ポリマー電解質にも適用できる。

【0026】

正極及び負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4 、 LiMnO_2)、鉄酸リチウム (LiFeO_2) やそれらの遷移金属 (Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe) の一部を他の遷移金属、錫 (Sn)、アルミニウム (Al) 等で置換したもの、酸化バナジウム (V_2O_5)、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化モリブデン (MoO_2 、 MoO_3) 等の遷移金属酸化物や硫化チタン (TiS_2)、硫化モリブデン (MoS_2 、 MoS_3)、硫化鉄 (FeS_2) などの遷移金属硫化物やポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等のポリマー類等が挙げられる。中でも高電位を発生する遷移金属酸化物について、先述の酸化分解の関係から本発明の効果は特に顕著である。また、正極活物質の比表面積は、 $0.15\text{ m}^2/\text{g}$ から $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。

【0027】

負極材料としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属や、リチウムイオンやナトリウムイオンを用いそのホスト材として、非晶質炭素材、 2000°C 以上の温度で焼成した人造黒鉛、天然黒鉛などの炭素材料やアルカリ金属と合金化するアルミニウム (Al)、鉛 (Pb)、錫 (Sn)、ビスマス (Bi)、シリコン (Si) などの金属やアルカリ金属格子間挿入型の立方晶系の金属間化合物 (AlSb 、 Mg_2Si 、 NiSi_2) やリチウム窒素化合物 ($\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_x\text{N}$ (M : 遷移金属)) 等が挙げられる。また、負極材料の比表面積は、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ から $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。

【0028】

本発明は、リチウム二次電池の構造に関係なく、コイン型、ボタン型、シート

状、円筒型、角型等様々な形状において同様の効果を発揮する。

【0029】

【実施例】

以下、本発明の実施例について表を参照しながら説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0030】

(実施例1)

図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において1は耐有機電解液製のステンレス鋼板を加工したケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板5および負極板6がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続されている。負極からは負極リード6aが引き出され、電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正・負極板等について詳しく説明する。

【0031】

正極は、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、 900°C で10時間焼成して合成した LiCoO_2 の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロースの水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.18mmの正極板5とした。

【0032】

負極は、人造黒鉛粉末100重量部にスチレン・ブタジエンゴム5重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.19mmの負極板6とした。

【0033】

そして正極板5にはアルミニウム製、負極板6にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ0.025mmのポリエチレン製多孔質フィルムを介して渦

巻状に巻回し、直径 18.0 mm、高さ 65.0 mm の電池ケースに収納した。

【0034】

電解液の溶媒にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 25 : 75 の体積比で混合した溶媒に 1 モル／リットルの LiPF_6 を溶解させたものを用い、これに注液した後封口して電池を作製し、これを比較電池 A1 とした。ここで電池仕様は公称電圧 3.6 V、公称容量 1600 mAh とした。

【0035】

また、(表 1) に示すように電解液中の電解質塩の成分および濃度を変化させた以外は上記と同様にして電池を作製し、以下に示したようにこれらを電池 A2 から電池 A13 とした。

【0036】

【表 1】

	第 1 成分 LiPF_6 濃度	第 2 成分 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 濃度
比較電池 A1	1.0M	0M
電池 A2	1.0M	0.002M
電池 A3	1.0M	0.003M
電池 A4	1.0M	0.01M
電池 A5	1.0M	0.04M
電池 A6	1.0M	0.048M
電池 A7	1.0M	0.05M
電池 A8	1.0M	0.1M
電池 A9	0.4M	0.04M
電池 A10	0.5M	0.04M
電池 A11	1.2M	0.04M
電池 A12	1.9M	0.04M
電池 A13	2.1M	0.04M

【0037】

これらの比較電池 A1 及び電池 A2 から A13 を用いて高温充電保存試験を行った。充電条件は定電流定電圧充電方式で行い、充電電流 1120 mA の定電流充電を 4.2 V に達するまで行い、4.2 V 到達後は、4.2 V の定電圧充電を 2.5 時間行った。放電条件は放電電流 320 mA (0.2 C) で放電した。この充放電を 3 サイクル繰り返した後、上記充電条件で充電状態にし、環境温度 90℃ のもとで 1 日放置した後、試験電池の一部は、テフロン製の袋の中に入れ、既知量のアルゴンガスを充填させた後密閉し、袋の中で電池上部に穴を開け、電

池内部のガスを放出させた。そのガス量をガスクロマトグラフィーのピーク面積比から求めた。残りの試験電池は、上記と同様の充放電条件で3サイクル繰り返した。(表2)にこれらの試験結果を示す。

【0038】

【表2】

	90℃1日充電前 放電容量 /mAh	90℃1日充電後 放電容量 /mAh	充電前後 回復率/%	90℃1日充電後 ガス量/ml
比較電池A1	1600	1456	91.0	11.3
電池A2	1600	1478	92.4	10.5
電池A3	1600	1510	94.4	5.8
電池A4	1600	1515	94.7	5.6
電池A5	1600	1534	95.9	4.2
電池A6	1600	1521	95.1	4.8
電池A7	1600	1481	92.6	10.0
電池A8	1600	1439	89.9	12.5
電池A9	1510	1087	72.0	15.2
電池A10	1560	1336	85.5	5.8
電池A11	1620	1542	95.2	4.5
電池A12	1558	1329	85.3	6.2
電池A13	1508	1036	68.7	15.9

【0039】

(表2)の比較電池A1及び電池A2からA8の試験結果より、電池A2は比較電池A1と同様に充電保存後のガス量が多く放電特性も悪い。これは第2成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が少ないために、 LiPF_6 によるフッ酸の生成を抑制できず、その結果 LiPF_6 のみの場合と同じく電解液の分解等による多量のガス発生が起こり、その反応のために充電保存後の放電特性も悪くなったと考えられる。電池A3から電池A6までは、第2成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が十分存在しているため、充電保存後のガス量は少なく保存後の特性も良好であった。さらに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を添加した電池A7および電池A8は充電保存後のガス量は再び多くなり、保存後の特性も低下する。以上の試験結果から、第2成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の混合量は、 0.003mol/l 以上 0.05mol/l 未満が最適である。

【0040】

(表2)の電池A9からA13の試験結果から、電池A9および電池A13では、充電保存をする前から放電特性が良くない。電池A9の場合は電解液中のリ

チウムイオン濃度が少ないために、電池の充放電時にリチウムイオンの移動がスムーズに行われず、分極が起こり放電特性が悪くなった。また電池 A 13 の場合は電解質塩の溶解濃度が多すぎるために電解液の粘度が増大し、その結果充放電時に分極が大きくなり放電特性が悪くなったと考えられる。電池 A 9 から A 13 の試験結果から、全電解質塩の濃度は、 0.5 mol/l 以上 2 mol/l 以下が最適であることがわかった。

【0041】

充電保存後の放電特性が良好で充電保存後のガス量が少なく他の電池特性も良好である電池 A 3 から A 6 と従来広く利用されている LiPF_6 のみを電解質塩として使った比較電池 A 1 とを比べてみると、充電保存前の放電特性はそれほど差がないのに対し、充電保存後の放電特性やガス量は比較電池 A 1 よりも改善されていることがわかる。このことから本発明の非水電解液は、高温保存時等のガス発生を抑制し、保存後も優れた放電特性を示す効果がある。

【0042】

(実施例 2)

次に第 1 成分または第 2 成分を実施例 1 と変えた場合について調べた。(表 3) に示すように電解液中の電解質塩の成分を変化させた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、以下に示したようにこれらを比較電池 A 1、電池 B 1 から E 2 とした。

【0043】

【表 3】

	電解質塩
比較電池 A 1	1M LiPF_6
電池 B1	$1\text{M LiPF}_6 + 0.04\text{M LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
電池 B2	$1\text{M LiPF}_6 + 0.04\text{M LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$
電池 C1	1M LiBF_4
電池 C2	$1\text{M LiBF}_4 + 0.04\text{M LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
電池 D1	1M LiAsF_6
電池 D2	$1\text{M LiAsF}_6 + 0.04\text{M LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
電池 E1	1M LiSbF_6
電池 E2	$1\text{M LiSbF}_6 + 0.04\text{M LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$

【0044】

(表 3) の電池を用いて高温充電保存試験を行った。試験条件は実施例 1 と同様にを行った。(表 4) にこれらの試験結果を示す。

【 0 0 4 5 】

【表 4】

	90℃1日充電 前 放電容量 /mAh	90℃1日充電後 放電容量 /mAh	充電前後 回復率/%	90℃1日充電後 ガス量/ml
比較電池 A1	1600	1456	91.0	11.3
電池B1	1600	1515	94.7	5.6
電池B2	1600	1505	94.1	5.4
電池C1	1548	1302	84.2	13.4
電池C2	1545	1392	90.1	6.8
電池D1	1552	1320	85.1	12.8
電池D2	1551	1419	91.5	6.1
電池E1	1521	1289	84.7	13.2
電池E2	1521	1348	88.6	6.5

【 0 0 4 6 】

(表 4) から電池 B 1、B 2 はいずれも充電保存前の放電特性はそれほど差がないのに対し、充電保存後の放電特性やガス量は比較電池 A 1 よりも改善されていることがわかる。この結果から $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 以外のリチウムイミド塩でも実施例 1 の場合と同様の効果があることがわかった。

【 0 0 4 7 】

また、電池 C 1 から E 2 の場合、いずれの場合でもリチウムイミド塩を混合した電池(電池 C 2、D 2、E 2) は混合していない電池(電池 C 1、D 1、E 1) よりも高温保存後のガス量は少なく保存後の特性も改善されている。このことから、 LiPF_6 以外の含フッ素無機アニオンリチウム塩を第 1 の電解質として用いた場合でも実施例 1 の場合と同様の効果があることがわかった。

【 0 0 4 8 】

また、以上の結果から本発明の効果は含フッ素無機アニオンリチウム塩として LiPF_6 を、リチウムイミド塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた場合に特に効果が得られることがわかった。

【 0 0 4 9 】

(実施例 3)

次に溶媒を変えた場合について調べた。溶媒としてガンマブチロラクトンを用い、(表5)(表6)に示すように電解液中の電解質塩の成分を変化させた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、以下に示したようにこれらを比較電池F1、電池F2電池F13、及び電池G1、G2、H1、H2、I1、I2、J1、J2とした。

【0050】

【表5】

	第1成分 LiPF ₆ 濃度	第2成分 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ 濃度
比較電池F1	1.0M	0M
電池F2	1.0M	0.002M
電池F3	1.0M	0.003M
電池F4	1.0M	0.01M
電池F5	1.0M	0.04M
電池F6	1.0M	0.048M
電池F7	1.0M	0.05M
電池F8	1.0M	0.1M
電池F9	0.4M	0.12M
電池F10	0.5M	0.04M
電池F11	1.2M	0.04M
電池F12	1.8M	0.04M
電池F13	2.1M	0.04M

【0051】

【表6】

	電解質塩
比較電池F1	1M LiPF ₆
電池G1	1M LiPF ₆ + 0.04M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池G2	1M LiPF ₆ + 0.04M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (C ₄ F ₉ SO ₂)
電池H1	1M LiBF ₄
電池H2	1M LiBF ₄ + 0.04M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池I1	1M LiAsF ₆
電池I2	1M LiAsF ₆ + 0.04M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池J1	1M LiSbF ₆
電池J2	1M LiSbF ₆ + 0.04M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂

【0052】

(表5)(表6)の電池を用いて高温充電保存試験を行った。試験条件は実施例1と同様に行った。(表7)(表8)にこれらの試験結果を示す。

【0053】

【表 7】

	80℃1日充電前 放電容量 /mAh	80℃1日充電後 放電容量 /mAh	充電前後 回復率/%	80℃1日充電後 ガス量/ml
比較電池 F 1	1600	1410	88.1	13.3
電池 G1	1600	1510	94.4	5.5
電池 G2	1600	1479	92.4	6.9
電池 H1	1543	1281	83.0	14.5
電池 H2	1540	1371	89.0	7.8
電池 I1	1521	1249	82.1	15.6
電池 I2	1520	1312	86.3	7.2
電池 J1	1505	1094	72.7	17.2
電池 J2	1500	1267	84.5	7.7

【 0 0 5 4 】

【表 8】

	80℃1日充電前 放電容量 /mAh	80℃1日充電後 放電容量 /mAh	充電前後 回復率/%	80℃1日充電後 ガス量/ml
比較電池 F 1	1600	1410	88.1	13.3
電池 G1	1600	1510	94.4	5.5
電池 G2	1600	1479	92.4	6.9
電池 H1	1543	1281	83.0	14.5
電池 H2	1540	1371	89.0	7.8
電池 I1	1521	1249	82.1	15.6
電池 I2	1520	1312	86.3	7.2
電池 J1	1505	1094	72.7	17.2
電池 J2	1500	1267	84.5	7.7

【 0 0 5 5 】

(表 7) の比較電池 F 1 及び電池 F 2 から F 8 の試験結果より、電池 F 2 は比較電池 F 1 と同様に充電保存後のガス量が多く放電特性も悪い。これは実施例 1 と同じく、第 2 成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が少ないために LiPF_6 によるフッ酸の生成を抑制できず、その結果、 LiPF_6 のみの場合と同じく電解液の分解等による多量のガス発生が起こり、その反応のために充電保存後の放電特性も悪くなったと考えられる。電池 F 3 から電池 F 6 までは、第 2 成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が十分存在しているため、充電保存後のガス量は少なく保存後の特性も良好であった。さらに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を添加した電池 F 7 及び電池 F 8 は充電保存後のガス量は再び多くなり、保存後の特性も低下する。以上の試験結果から、第 2 成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の混合量は、0.003 mol/l 以上 0.05 mol/l 未満が最適であることが分かった。

【 0 0 5 6 】

(表 7) の電池 F 9 から F 1 3 の試験結果から、電池 F 9 および電池 F 1 3 では、充電保存をする前から放電特性が良くない。電池 F 9 の場合は電解液中のリチウムイオン濃度が少ないために、電池の充放電時にリチウムイオンの移動がスムーズに行われず、分極が起こり放電特性が悪くなった。また電池 F 1 3 の場合は電解質塩の溶解濃度が多すぎるために電解液の粘度が増大し、その結果充放電時に分極が大きくなり放電特性が悪くなったと考えられる。電池 F 9 から F 1 3 の試験結果から、全電解質塩の濃度は、 0.5 mol/l 以上 2 mol/l 以下が最適であることもわかった。

【 0 0 5 7 】

充電保存後の放電特性が良好で充電保存後のガス量が少なく他の電池特性も良好である電池 F 3 から F 6 と、従来広く利用されている LiPF_6 のみを電解質塩として使った比較電池 F 1 とを比べてみると、充電保存前の放電特性はそれほど差がないのに対し、充電保存後の放電特性やガス量は比較電池 F 1 よりも改善されていることがわかる。このことから本発明は、高温保存時等のガス発生を抑制し、保存後も優れた放電特性を示す効果がある。

【 0 0 5 8 】

(表 8) の結果から電池 G 1、G 2 はいずれも充電保存後の放電特性やガス量は比較電池 F 1 よりも改善されていることがわかる。この結果から $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 以外のリチウムイミド塩でも同様の効果があることがわかった。

【 0 0 5 9 】

また、電池 H 1 から J 2 の場合、いずれの場合でもリチウムイミド塩を含んだ電池 (電池 H 2、I 2、J 2) は混合していない電池 (電池 H 1、I 1、J 1) よりも高温保存後のガス量は少なく保存後の特性も改善されている。このことから、 LiPF_6 以外の含フッ素無機アニオンリチウム塩を第 1 の電解質として用いた場合でも同様の効果があることがわかった。以上の結果から、本発明は溶媒を変化させた場合でも同様の効果を示すことが明らかになった。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の含フッ素無機アニオンリチウム塩と 0.003mol/l 以上 0.05mol/l 未満の濃度のリチウムイミド塩との混合電解質塩を用いることにより、高温での充放電保存等によるガス発生が抑えられ、高温保存後の放電特性も改善されたりリチウム電池の電解液が得られる。この電解液を用いることで上記効果を有するリチウム電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

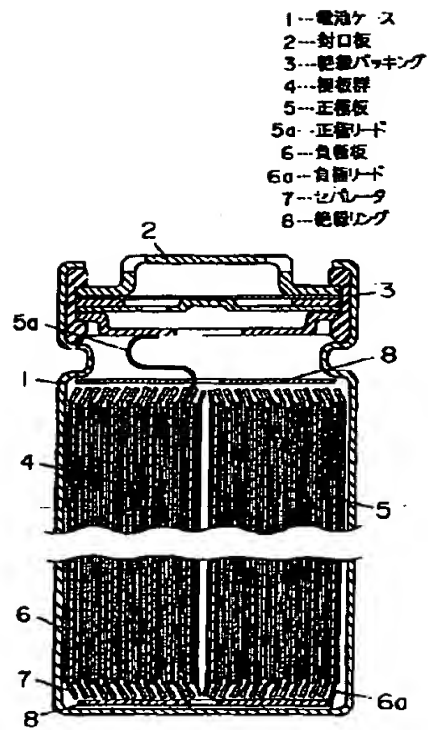
本発明の実施例におけるリチウム二次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 … 電池ケース
- 2 … 封口板
- 3 … 絶縁パッキング
- 4 … 極板群
- 5 … 正極リード
- 6 … 負極リード
- 7 … 絶縁リング

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温に放置した後でもガス発生量が少なく放電特性も良好であるリチウム電池用非水電解液ならびにそれを用いたリチウム電池を提供する。

【解決手段】 含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウムイミド塩とともに含んだ混合電解質塩を含む非水電解液において、リチウムイミド塩の含有量を 0.003~0.05 mol/l とし、この非水電解液をリチウム電池に用いる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社

09/889170

JCO Rec'd PCT/PTO 11 JUL 2001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Inventors: Shinji NAKANISHI, et al.

Application No.: New PCT Application

Filed: July 11, 2001

For: LITHIUM SECONDARY BATTERY

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 11/341751, filed December 1, 1999 and
Japanese Appln. No. 2000/360633, filed November 28, 2000.

The International Bureau received the priority document within the time limit, as evidenced by the attached copy of the PCT/IB/304.

